

BEST AVAILABLE COPY

EXAMINER'S

COPY

DEUTSCHES REICH



AUSGEgeben AM
30. OKTOBER 1930

504
52

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 511468

KLASSE 12q GRUPPE 32

I 33269 IVa/12q

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Oktober 1930

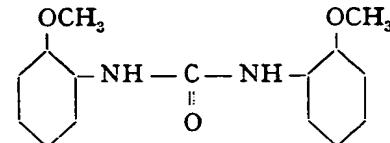
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M.*)

Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol

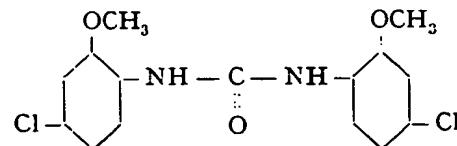
Patentiert im Deutschen Reich vom 18. Januar 1928 ab

Das 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol wurde von H e r o l d zuerst isoliert (Berichte 15 [1882] S. 1685) und von R e v e r d i n und E c k h a r d richtig erkannt (Berichte 32 [1899] S. 2624). Durch Chlorieren von Acetyl-o-anisidin wurde diese Base von K i n g und O r t o n (Journ. of the Chemical Soc. 99 [1911] S. 1189) erhalten, indem sie Chlor, das bei der Einwirkung von sehr wenig Salzsäure auf Acetylchloramino-2, 4-dichlorbenzol ganz allmählich in Freiheit gesetzt wird, auf die Lösung des Acetylanisidins einwirken ließen und dann verseiften. Die Gewinnung und Reinigung des 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzols ist bei diesem Verfahren schwierig und verlustreich. Bei Anwendung der allgemein gebräuchlichen Chlorierungsmethoden für acylierte Arylamine z. B. bei der Chlorierung der Acetyl-, Formyl-, Benzoyl- oder Toluolsulfonsäureverbindung des o-Anisidins mittels Chlors oder Sulfurylchlorids erhält man nach der Verseifung 4-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol und 4, 5-Dichlor-2-amino-1-methoxybenzol, da die zu 4-chlorsubstituierten Derivaten führende Wirkung der Methoxygruppe vorherrscht. (Vgl. hierzu H o l l e m a n: »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern« 1910 S. 421 und Tabelle S. 458.)

Es wurde nun gefunden, daß bei der Chlorierung des symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoffs



das Chlor fast ausschließlich in p-Stellung zum Stickstoff — in beiden Phenylresten gleichmäßig — eintritt. Der Dichloridimethoxydiphenylharnstoff



läßt sich in einfacher Weise aufspalten und gibt 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol in guter Ausbeute. Es ist zwar von C h a t t a w a y und O r t o n (Berichte 34 [1901] S. 1073 und 1078) festgestellt worden, daß bei der Chlorierung und Bromierung von Diphenylharnstoff das Halogen in p-Stellung zum Stickstoff eintritt. Doch liegen in der

*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Wilhelm Fitzky in Frankfurt a. M.-Höchst.

vorliegenden Erfindung andere Verhältnisse vor, da noch die Wirkung der Methoxylgruppe hinzutritt und man in Analogie zu der Chlorierung der anderen Acylderivate des 5 o-Anisidins erwarten mußte, daß der Chlor-eintritt hier auch in p-Stellung zur Methoxygruppe erfolgen würde. Die besondere Wirkung des Harnstoffrestes ist durchaus neu und unerwartet.

10 Der Dimethoxydiphenylharnstoff entsteht leicht aus o-Anisidin und Phosgen bei Anwesenheit eines säurebindenden Mittels. Die Art und Weise der Chlorierung kann auf mannigfaltige Weise ausgeführt werden, ohne daß sich eine wesentliche Änderung ergibt.

15 Durch dieses Verfahren wird ein wesentlicher Fortschritt in der Darstellung des 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzols erreicht, dem in der Farbstoffchemie eine große Bedeutung zukommt.

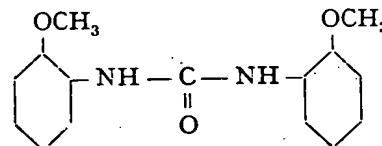
Beispiele

1. 136 Gewichtsteile Dimethoxydiphenylharnstoff werden in etwa 1000 Gewichtsteilen 25 Tetrachloräthan suspendiert. Hierzu läßt man unter Röhren 145 Gewichtsteile Sulfurylchlorid bei niedriger Temperatur zutropfen. Nach beendigter Chlorierung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der erhaltene Dichlor-30 dimethoxydiphenylharnstoff stellt ein in Wasser unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 230° dar; er wird ohne Reinigung mit 100 Gewichtsteilen 25 %igem Ammoniak und 350 Gewichtsteilen Wasser versetzt und in einem geschlossenen Gefäß 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das

rohe 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol abgesaugt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Das salzaure Salz wird ausgesalzen und wie üblich auf freie reine Base verarbeitet. Auch 40 aus der Lauge kann noch etwas Base gewonnen werden. Ausbeute über 75 % der Theorie. 2. 136 Gewichtsteile Dimethoxydiphenylharnstoff werden in 850 Gewichtsteilen Nitrobenzol suspendiert und 75 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der im Rückstand verbliebene in Beispiel 1 beschriebene Dichlordimethoxydiphenylharnstoff mit 240 Gewichtsteilen 35 %iger Natronlauge, 350 Teilen Wasser 50 und 10 Gewichtsteilen Alkohol versetzt und in einem geschlossenen Gefäß 4 Stunden auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rohe Base abgesaugt und wie in Beispiel 1 aufgearbeitet. 55

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von 5-Chlor-2-amino-1-methoxybenzol, darin bestehend, daß man den symmetrischen Dimethoxydiphenylharnstoff von folgender Formel



65 der Chlorierung unterwirft und den erhaltenen Dichlordimethoxydiphenylharnstoff mit alkalisch wirkenden Mitteln aufspaltet.

BEST AVAILABLE COPY